UNTERSUCHUNGEN

ÜBER DIE

VERBINDUNGEN VON CHROM UND URAN

MIT

MEHRWERTIGEN ELEMENTEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

KGL. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

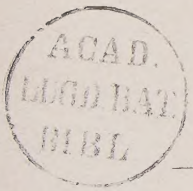
VORGELEGT

AM 11. JULI 1906

VON

RICHARD KRAUS

AUS MÜNCHEN.



WÜRZBURG.

KGL. UNIVERSITÄTSDRUCKEREI VON H. STÜRTZ.

1906.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41507204_0073

Meinen lieben Eltern gewidmet.

Nachstehende Arbeit wurde im chemischen Institute der k. Universität Würzburg von Januar 1905 bis Juli 1906 auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. W. Manchot ausgeführt.

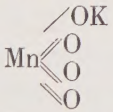
Diesem meinem sehr verehrten Lehrer gestatte ich mir, auch an dieser Stelle meinen Dank für seine freundlichen Unterstützungen und Anregungen abzustatten.

Theoretischer Teil.

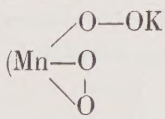
Während die Verbindungen eines mehrwertigen Elements mit einem anderen von einwertigem Typus wie z. B. Chromchlorid oder Schwefelhexafluorid für das Verständnis der Formulierung keine Schwierigkeiten bieten, weil sie nur eine einzige Deutung zulassen, entsteht bei den Verbindungen eines mehrwertigen Elementes mit anderen mehrwertigen Elementen sofort mit der grösseren Mannigfaltigkeit der möglichen Verbindungen auch eine Unsicherheit hinsichtlich der Auffassung ihrer Formulierung.

Insbesondere tritt diese Vieldeutigkeit der Formeln bei den höheren Oxyden der Metalle hervor.

Ebendeshalb findet man auch in den älteren Beschreibungen derselben meist eine auf diesen Punkt bezugnehmende Bemerkung, in welcher die Frage als offen hingestellt wird, ob man beispielsweise im Kaliumpermanganat ein 7-wertiges Mangan



oder ein solches von niedrigerer Wertigkeit und Verkettung der Sauerstoffatome anzunehmen hat.



Eine Entscheidung dieser Frage auf experimentellem Wege ist bisher noch nicht gelungen und auch wohl niemals recht versucht worden.

Wohl aber hat sich unter dem Einfluss des periodischen Systems und der durch dasselbe gegebenen bequemen Systematik

die Ansicht mehr eingebürgert, dass tatsächlich bei Verbindungen wie Chromsäure, Permanganat diejenige Wertigkeit des Metallatoms erreicht sei, welche der Nummer derjenigen Vertikalkolumne entspricht, in welcher das betreffende Element seinen Platz hat. So ist Cr in der Chromsäure als 6-wertig anzunehmen, Mn in Kaliumpermanganat dagegen 7-wertig, da sie in der 6. resp. 7. Kolumne des periodischen Systems ihren Platz haben.

Demnach stösst man auf Schwierigkeiten, wenn man dieses Prinzip nun weiter überall durchführen will.

So zum Beispiel fällt es auf, dass die Formeln der Siliciumverbindungen der Metalle, von denen eine ziemliche Anzahl dargestellt wurde, sich in vielen Fällen nicht ohne weiteres einer solchen Systematisierung fügen wollen, vielmehr ist man nur bei ganz wenigen Verbindungen dieses Metalloids mit Metallen imstande, sich ein Bild von der Konstituierung der Atome zu machen. Man betrachte dagegen Formeln wie $Ca\,Si_2$, $Mn\,Si_2$, $Fe\,Si_2$ u. s. f., deren Bau man unmöglich darlegen kann, ohne das Molekulargewicht in beliebiger Weise zu vervielfachen[1]).

Ferner ergeben sich, wie schon oben bemerkt, Schwierigkeiten dieser Art vor allem bei den Superoxyden. Hier kommt das Problem durch den Umstand wieder in Fluss, dass zufolge den Untersuchungen von Manchot und seinen Mitarbeitern bei der Oxydation mit Chromsäure, Kaliumpermanganat und namentlich gasförmigem Sauerstoff intermediäre Oxyde von sehr hohem Sauerstoffgehalt entstehen.

Auf Veranlassung des Herrn Professors Dr. W. Manchot habe ich es deshalb unternommen, durch eine Untersuchung über Chrom- und Uranverbindungen einen speziellen experimentellen Beitrag zu dem im vorstehenden skizzierten allgemeineren Problem zu liefern.

Dieser Sauerstoffgehalt ist durchweg, wie beispielsweise beim Eisen, höher als der Oxydationsstufe des bisher bekannten höheren Oxyds entspricht, indem z. B. hier intermediär die Entstehung von $Fe\,O_2$ aus $Fe_2\,O_5$ zufolge den Untersuchungen angenommen werden muss[2]).

Die Versuche zur Isolierung solcher Superoxyde hatten beim

---

[1]) Lieb. Ann. **342**. 346. 1. Abs.

[2]) Ann. d. Chem. **325**. 105.

Eisen bisher keinen Erfolg, wohl aber war mehr Aussicht beim Chrom vorhanden.

Es ist bekannt, dass Chromoxydulverbindungen ganz ausserordentlich leicht durch den Sauerstoff der Luft oxydiert werden. So beobachteten Manchot und Glaser im Jahre 1901 [1]), dass, wenn man bei der Darstellung von Chromoacetat das Oxydulsalz mit Alkohol auswäscht, der nicht durch Eis abgekühlt ist, und mit den Alkoholdämpfen Luft hindurchsaugt, die Masse bisweilen plötzlich zu rauchen anfängt und sich in wenigen Sekunden in Oxyd verwandelt; dabei tritt gleichzeitig intensiver Aldehydgeruch auf.

Das Chromoxydul ist also ein energischer Sauerstoffüberträger, wenn man ihm Gelegenheit gibt, auf eine gleichzeitig vorhandene empfindliche Substanz den „Acceptor" diese übertragende Wirkung auszuüben.

Später gelang Manchot und Wilhelms, als sie die Oxydation des Chromoxyduls in Gegenwart einer sehr grossen Menge von arsenigsaurem Kali vor sich gehen liessen [2]), der Nachweis, dass auf die arsenige Säure genau 1 Äquivalent Sauerstoff übertragen wird, das Chromoxydul also im ganzen zwei Äquivalente Sauerstoff in Umsetzung bringt, während es für sich selbst zum Übergang in die Chromiform doch nur ein Äquivalent benötigt.

Das Chromoxyd verhält sich also so, als ob es primär ein Peroxyd bildete von der Zusammensetzung CrO_2, welches durch die Anwesenheit von arseniger Säure sofort zu Chromoxyd reduziert wird.

Ein solches Superoxyd konnte jedoch nicht isoliert werden, vielmehr war das einzige greifbare Endprodukt Chromoxyd, wie schon an dessen Farbe leicht zu erkennen war.

Andererseits existieren in der Literatur einige allerdings nicht rationell durchgearbeitete Hinweise darauf, dass ein höheres Oxyd des Chroms, dessen Stufe zwischen der Chromsäure und dem Chromoxyd steht, existiert.

Die betreffenden Autoren, welche derartige Angaben machen, haben ihre Präparate entweder durch Reduktion von Chromsäure oder durch Oxydation von Chromoxyd erhalten.

---

1) Zeitschr. f. anorg. Ch. XXVII. 431.

2) Lieb. Ann. **325**. 125.

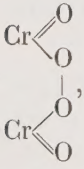
Allerdings gelang es bisher niemals ein einheitliches Produkt zu isolieren.

Ich wandte mich deshalb zuerst der Aufgabe zu, dieses Peroxyd darzustellen, um dasselbe mit dem nach Manchot und Wilhelms als intermediär anzunehmenden Superoxyd seinen Eigenschaften nach zu vergleichen.

Ich liess ein bei 125° getrocknetes Chromhydroxyd im Sauerstoffstrom 4—5 Stunden lang mit Hilfe eines Motors bei einer durchschnittlichen Temperatur von 330—340° rotieren, trocknete das gewonnene schwarze Pulver im Exsiccator bis zur Gewichtskonstanz und bestimmte den aufgenommenen Sauerstoff und das Verhältnis zu Chrom einerseits durch Glühen, andrerseits durch Wägung des Wassergehalts. Ich bekam so ein Peroxyd, dessen Zusammensetzung abgesehen vom Wassergehalt die Formel CrO_2 hat.

Dieses CrO_2 ist merkwürdigerweise ein ziemlich reaktionsträger Körper, welches mit Salzsäure nur langsam Chlor entwickelt und erst beim direkten Erhitzen Sauerstoff abgibt. Es geht daraus hervor, dass das Peroxyd, welches als Primärprodukt der Oxydation von Chromoxydul anzunehmen ist, nicht wohl identisch sein kann mit dem Peroxyd, welches man durch Oxydation von Chromhydroxyd bei höherer Temperatur erhält.

Vielmehr ist es als wahrscheinlich zu betrachten, dass im ersten Falle sich ein labiles Anlagerungsprodukt vom Typus



, d. h. mit verketteten Sauerstoffatomen bildet, welches dann leicht zerfällt, während in dem von mir dargestellten Peroxyd ein Derivat des vierwertigen Chroms vorliegt.

Es wäre also das bei der Autoxydation intermediär auftretende Superoxyd eine Substanz, deren Entstehung auf der im Sauerstoffmolekül schon vorhandenen Verkettung der Sauerstoffatome beruht, während für die Bildung des Dioxyds mit 4wertigem Chrom diese Verkettung der Sauerstoffatome in dem einwirkenden

Oxydationsmittel nicht mehr erforderlich ist. Wichtig ist in dieser Hinsicht, dass auch durch Einwirkung von NO das Chromoxyd in ein Peroxyd verwandelt wird.

Beim Eisen dagegen, bei welchem auch keinerlei ältere Andeutungen über die Existenz eines Oxyds FeO_2 vorliegen, gelang mir die entsprechende Oxydation, also vom Eisenhydroxyd aus nicht, und es ist auch dadurch wahrscheinlich, dass jenes Primäroxyd FeO_2 eine Substanz mit Sauerstoffverkettung und nicht eine solche mit vierwertigem Eisen ist.

Dem entspricht auch, dass Manchot und Zechentmayer[1]) bei der Behandlung von Eisenoxydul mit einem einwertigen Radikal, nämlich NO, nur eine dem dreiwertigen Fe entsprechende NO-Verbindung erhalten konnten und nicht eine vierwertige.

Im Anschluss daran habe ich das Verhalten der Chromsäure einer Untersuchung unterworfen.

In einer früheren Arbeit haben Manchot und Wilhelms[2]) gefunden, dass bei der Oxydation von Eisenoxydul durch Chromsäure in Gegenwart von Jodwasserstoff von je einem Atom der Oxydulverbindung drei Äquivalente Sauerstoff umgesetzt werden, indem das Metalloxydul zwei Äquivalente in Reaktion bringt, während es zur Bildung des normalen Oxyds nur eines benötigt. Eine qualitativ-analoge Erscheinung wurde von den genannten Autoren auch beim Chromoxydul[3]) beobachtet.

Interessant war es nun, solche Fälle zu betrachten und quantitativ festzulegen, bei welchen die Differenz von der Oxydulform zur Oxydform mehrere Äquivalente beträgt. In der Tat zeigten reduzierte Vanadinsäure (Oxydation von V_2O_3 zu V_2O_5), Molybdänsäure (Oxydation von Mo_2O_3 zu $2\,MoO_3$), Wolframsäure (Oxydation von WO_2 zu WO_3) und Uransäure (von UO_2 zu UO_2) analoge Erscheinungen.

Aus Gründen, die im experimentellen Teil dargelegt sind, verzichtete ich auf eine quantitative Untersuchung beim Vanadin und Wolfram und wendete mich in erster Linie der Untersuchung des Urans, darauf des Molybdäns zu.

Nach Zimmermann[4]) geht nämlich die Reduktion von

---

1) Dissertation Würzburg 1906.
2) Ann. d. Chem. **325**, 105 (1902).
3) Ann. d. Chem. **325**, 127.
4) Ann. d. Chem. **213**, 235.

Uranylsulfat mit Zink und Schwefelsäure bis zur Stufe UO_2, die sich durch Chromsäure glatt in UO_3 zurückverwandeln lässt.

Die quantitative Untersuchung wurde wie früher beim Eisen ausgeführt, d. h. ich stellte bei grosser Verdünnung eine Mischung von Kaliumbichromat, Jodkalium und Schwefelsäure her und liess das reduzierte Uransalz im Verlaufe von 1—2 Minuten hinzufliessen. Das sich dabei abscheidende Jod wurde mit Thiosulfat bestimmt. Es stellte sich nun heraus, dass ein Atom Uran drei Äquivalente Sauerstoff umsetzt, indem es zwei Äquivalente selbst verbraucht und eines auf den Jodwasserstoff überträgt.

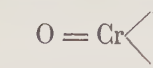
Ein analoger Prozess findet bei der Einwirkung einer reduzierten Molybdänlösung auf Chromsäure statt. Nach von der Pfordten[1]) entspricht hier die Reduktion dem Übergang von 2 MoO_3 in Mo_2O_3, d. h. 2 Atome Molybdän brauchten zum Übergang von der einen zur andern Stufe sechs Äquivalente Sauerstoff.

Genau im gleichen System wie beim Uran wurde auch hier wieder das bei der Einwirkung auf Chromsäure ausgeschiedene Jod bestimmt. Dabei machte ich allerdings die Beobachtung, dass sich die Grenze des Farbenumschlags nicht so scharf erkennen liess und dadurch die Resultate nicht so zuverlässig wie bei den Uranversuchen waren. Doch konnte, vor allem bei der günstigsten Mischung von Bichromat, Jodkalium und Schwefelsäure (wie sich aus den Tabellen ergibt) zur Genüge dargetan werden, dass halb soviel Jod frei wird, als das Molybdän zu seiner Oxydation Sauerstoff braucht, dass also im ganzen neun Äquivalente umgesetzt werden, indem auf sechs Äquivalente Sauerstoff drei Äquivalente Jod frei werden, oder auf zwei Äquivalente Sauerstoff ein Äquivalent Jod in Freiheit tritt.

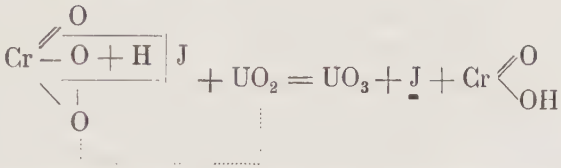
Aus diesen Resultaten folgt, dass in der Chromsäure drei Äquivalente Sauerstoff miteinander in direktem Zusammenhang stehen müssen. Es muss daher die bequemere, allerdings noch allgemein anerkannte Formel $Cr\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup O\\ =O\\ \diagdown\!\!\!\diagdown O\end{matrix}$ als unrichtig bezeichnet und dafür eine Konstitutionsformel gesetzt werden, in welcher

[1]) Ber. XV. 1925.

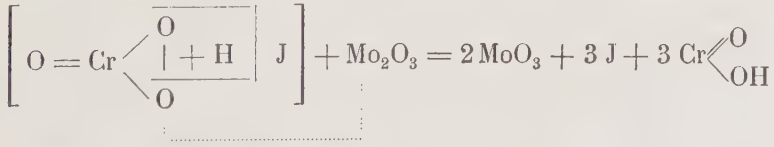
zwei Sauerstoffatome direkt miteinander verkettet sind, nämlich



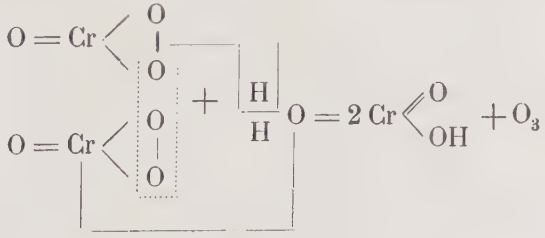
Den Vorgang bei der Einwirkung des Uransalzes auf die Chromsäure bei Anwesenheit von Jodwasserstoff kann man sich dann so vorstellen, dass das Uransalz mit einem Sauerstoffatom zusammentritt und sich zum Uranisalz oxydiert, während der Wasserstoff des Jodwasserstoffs sich an die dadurch freiwerdende Valenz eines Sauerstoffatoms anlagert, so dass entsteht und zugleich ein Jod frei wird.



Bei der Formulierung für das Molybdän braucht man nur dem Umstand Rechnung zu tragen, dass Mo_2O_3 beim Übergang in $2Mo_2O_3$ sechs Äquivalente benötigt. Man hat dann ceteris paribus folgende Formulierung [1]):



Gestützt wird diese Annahme einer Verkettung der Sauerstoffatome dadurch, dass bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Chromsäure Ozon auftritt. Dieser Vorgang lässt sich z. B. in folgender Weise formulieren.



1) Diese Formulierungen sind natürlich schematischer Natur. Da die Reaktion in stark saurer Lösung vor sich geht, ist die Abscheidung von Chromoxyd ausgeschlossen.

Gegen die vorstehende Konstitutionsformel könnte man einwenden, dass sich die Erscheinungen auch durch Nichtexistenzfähigkeit von Verbindungen, in welchen Chrom vier- oder fünfwertig ist, erklären liessen. Dem gegenüber ist zu bemerken, dass durch meine Darstellung des Dioxyds (CrO_2) gerade die Existenz von Verbindungen des vierwertigen Chroms bewiesen ist, wenn man nicht diesem CrO_2 die äusserst unwahrscheinliche Formel mit zweiwertigen Chrom $Cr\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}$ geben wollte. Andererseits müsste, wenn der obige Einwand berechtigt wäre, dieses Dioxyd mit vierwertigem Chrom ausserordentlich glatt mit Jodwasserstoff reagieren, während dasselbe in Wirklichkeit aber ausserordentlich reaktionsträge ist (siehe experimenteller Teil).

Ferner hat Weinland[1]) Verbindungen des fünfwertigen Chroms (z. B. $CrCl_4(OH)$, C_5H_5N, H_2O und $CrCl_4(OH)\,C_9H_7N, 2H_2O$) dargestellt; wenn also die Unbeständigkeit der fünfwertigen Chromverbindung die Ursache für die Jodabscheidung wäre, so müsste diese von Weinland dargestellte Verbindung mit Jodwasserstoff ausserordentlich prompt, noch prompter wie Chromsäure reagieren.

Ich habe deshalb das von ihm beschriebene Pyridinsalz des fünfwertigen Chroms ($CrCl_4(OH)$, C_5H_5N, H_2O) zum Vergleich dargestellt.

Indessen ergab sich, dass dasselbe mit Jodwasserstoff keineswegs prompt reagierte, sondern sich ähnlich wie ein Chromat verhielt.

Im Anschluss daran habe ich mich mit der Zusammensetzung des Chromstickstoffs beschäftigt, weil auch hier das Chrom mit einem mehrwertigen Element verknüpft ist. Ich richtete mich bei der Darstellung dieser Verbindung nach den von Ufer[2]) gemachten Angaben. Ich leitete über trockenes Chromchlorid längere Zeit Ammoniak in der Hitze. Das resultierende schwarze Pulver habe ich analysiert und zwar auch Stickstoffbestimmungen ausgeführt, da Ufer den Stickstoff, wie es scheint, direkt nicht bestimmen konnte. Meine Resultate stimmen mit der Uferschen Formel CrN genau überein, und ich fand somit bestätigt, dass man es hier mit einer eindeutigen Formel zu tun hat.

[1]) Berichte Nr. XV. 3786.
[2]) Ann. **112**, 281.

Nach den vorstehenden Versuchen über die Oxydation des Chroms ist es wahrscheinlich, dass in der Chromsäure und vielleicht auch in andern sauerstoffreichen Peroxyden eine Verkettung der Sauerstoffatome auftritt. Es ergibt sich deshalb die Frage, ob nicht auch in anderen Fällen, wo die Formulierung der Verbindung zwischen Metallatom und einem andern mehrwertigen Element eine komplizierte ist, die Deutnng dieser Formeln, d. h. die Strukturformulierung dieser komplizierten Verbindungen durch Verkettung dieses mehrwertigen Metalloids gegeben werden kann.

So konnten Manchot und Kieser[1]) nachweisen, dass bei den von ihnen dargestellten Verbindungen $Cr_2 Al Si_3$ und $Cr_2 Al Si_4$ nur dann eine Strukturformel möglich ist, wenn man eine Verkettung der Siliciumatome annimmt. Das Verfahren des Nachweises beruhte darauf, dass sie den bei der Zersetzung mit Flusssäure entwickelten Wasserstoff massen und die Menge dieses Wasserstoffs mit der durch die Metallatome repräsentierten Gesamtwertigkeit in Einklang zu bringen suchten. Hiebei gelang es ihnen in der Tat zu zeigen, dass eine Verkettung von sechs Siliciumatomen angenommen werden muss.

Ich habe deshalb Versuche angestellt, einen weiteren Beitrag zu diesem Kapitel zu liefern, indem ich Verbindungen von Uran und Silicium nach demselben Verfahren darzustellen versuchte. Es gelang mir eine Verbindung von der Formel $U_5 Al_3 Si_{13}$ zu isolieren, welche bei einem von 16—48 % steigenden Siliziumgehalt der Reguli konstante Zusammensetzung behielt und eine Verbindung von der Formel $U_5 Al_7 Si_6$ bei niedrigerem Siliziumgehalt des Regulus zu erhalten. Bei der letzteren bewegt sich die konstante Zusammensetzung jedoch nur innerhalb einiger Prozente des Totalsiliciumgehaltes, weshalb sie nicht mit der gleichen Sicherheit als einheitliche Verbindung angesehen werden kann.

Immerhin wurde durch die komplizierte Zusammensetzung dieser Verbindungen eine weitere Untersuchung derselben erschwert. Da ferner mit der Möglichkeit zu rechnen ist, dass hier noch eine neue Komplikation durch Verkettung der Uranatome untereinander hinzukommt, so habe ich darauf verzichtet, etwa durch Messung des bei der Zersetzung mit Säure entwickelten Wasserstoffs nach dieser Richtung weiter vorzudringen.

---

[1]) Ann. d. Chemie **357**, 353.

Experimenteller Teil.

I. Über Darstellung von Chromdioxyd.

In der Literatur finden sich eine ganze Reihe von Angaben über Darstellung von Oxyden des Chroms, deren Sauerstoffgehalt zwischen Chromoxyd und Chromsäure liegt. Auf zwei Wegen versuchte man bisher zum Ziele zu kommen, nämlich 1. durch Reduktion von Chromsäure und 2. durch Oxydation von Chromoxyd. Einheitliche Produkte wurden jedoch bei diesem Verfahren nicht erhalten. Vielmehr sind die erhaltenen Substanzen mehr als Gemische oder Verbindungen von Chromsäure mit Chromoxyd aufgefasst worden[1]). Auch findet sich noch eine kurze Notiz von Moissan ohne irgendwelche nähere analytische oder sonstige Angaben über die Entstehung eines Oxyds, welche sich der Zusammensetzung von CrO_2 nähern soll[2]).

Ich versuchte zunächst durch Reduktion von Chromsäure im Wasserstoffstrom zum Ziele zu kommen, dabei entsteht, wenn man dies im Verbrennungsofen ausführt, unter gleichzeitiger Verflüchtigung von Chromsäure eine dunkelgefärbte, manchmal fast schwarze Substanz, die aber von der unveränderten Chromsäure nicht zu befreien war. Auf eine weitere Beschäftigung mit diesem Verfahren habe ich daher verzichtet.

Dagegen ergaben sich bei der Einwirkung von gasförmigem Sauerstoff auf Chromhydroxyd brauchbare Resultate, die zum Ziele führten.

---

[1]) Gmelin, Krauts Handb. d. anorg. Chem. Bd. II. 290. 6. Aufl. 1897.
[2]) Compt. rend. de l'Acad. des sciences 90, 1359.

Als Ausgangsmaterial diente mir ein Chromhydroxyd, das ich auf folgende Weise bereitete. Ich löste Chromisulfat ($Cr_2(SO_4)_3 + 18\ H_2O$) oder Chromalaun und fällte aus dieser Lösung das Hydroxyd mit einem Überschuss von Ammoniak aus. Das Auswaschen geschah durch sehr häufiges Dekantieren des gefällten Niederschlags, den ich, weil sich grosse Mengen desselben nur schwer filtrieren lassen und die lockere Beschaffenheit desselben möglichst erhalten bleiben sollte, in einem hohen cylindrischen Glas absetzen liess.

Das bei einer Temperatur von 125° im Luftbad getrocknete grünliche Pulver verwandte ich für die Herstellung des Peroxyds.

Bei dem zuerst dargestellten Präparat stellte sich heraus, dass dieses Spuren von Eisen enthielt, was zu unrichtigen Analysenresultaten geführt hätte; bei Herstellung eines neuen Ausgangspräparates wurde daher auf völlige Reinheit der Substanz besonders geachtet und die Abwesenheit von Mangan und Eisen durch genaue Untersuchung festgestellt.

Das richtige Bereiten und Trocknen des Materials spielt für das Gelingen und Zustandekommen des Peroxyds eine wesentliche Rolle. Denn einerseits reagiert wasserfreies Chromoxyd überhaupt nicht, andererseits wurde einmal beobachtet, dass ein im Trockenschrank befindliches Präparat wahrscheinlich wegen einseitiger Überhitzung sich dunkel färbte und bereits Peroxydreaktionen gab.

Erhitzt man das auf die oben angegebene Weise bereitete Chromhydroxyd im Reagenzglas über freier Flamme, so bemerkt man, dass es sich immer dunkler färbt und schliesslich unter Durchglühen der ganzen Substanz bei schwacher Rotglut ziemlich plötzlich zersetzt, wobei grünes Chromoxyd resultiert. Diese Erscheinung des Verglimmens beim vorsichtigen Glühen lässt sich übrigens bei jedem beliebigen Chromhydroxyd verfolgen und deshalb ist auch schon seit langer Zeit, ohne dass die Ursache genauer bekannt wäre, in den analytischen Anleitungen zu finden, dass man beim Glühen von Chromhydroxyd vorsichtig verfahren solle, um ein Herausschleudern von Chromoxydteilchen bei diesem Verglimmen zu vermeiden[1]).

Von besonderer Wichtigkeit war es daher, die für das Entstehen des Oxyds geeignetste Versuchstemperatur ausfindig

1) De Koninck, Analyse I. 423. Berlin 1904.

zu machen, da ja bei zu hoher Temperatur Zersetzung eintritt; ausserdem war die für die vollständige Oxydation notwendige Zeitdauer einzuhalten.

Qualitative Untersuchungen, bei welchen das getrocknete Hydroxyd im Verbrennungsofen bei mässigen Flammen erhitzt wurde unter gleichzeitigem Durchleiten von Sauerstoff, ergaben ein schwärzliches Pulver.

Versuche, Chromoxalat und selbstbereitetes Chromkaliumoxalat von der Zusammensetzung $Cr\,K\,(C_2\,O_4)_2 + 6\,H_2O$ und $Cr\,K_3\,(C_2\,O_4)_3 + 3\,H_2O$ mit Wasserstoff in der Wärme zu behandeln, über welches noch ca. 1/4 Stunde Sauerstoff geleitet wurde, blieben erfolglos.

Da bei den eben erwähnten Versuchen im Verbrennungsofen die Temperatur schwer genauer zu erkennen und festzuhalten war, stellte ich Versuche an, bei welchen die in einem Kölbchen sich befindende Substanz von einem mit Asbest umwickelten Luftbad aus Kupfer umgeben war. Hiebei variierte ich die Temperatur von 250° bis 420° und die Versuchsdauer von 1—3 Stunden. Der Sauerstoff wurde teils über die Substanz geleitet, teils wurde der Versuch so ausgeführt, dass das verschlossene Gefäss durch Verwendung des Sauerstoffgasometers unter einem kleinen Überdruck gehalten wurde.

Zur Ermittelung des Peroxydgehalts der Substanz verfuhr ich zuerst so, dass ich eine abgewogene Menge in der beschriebenen Weise oxydierte und den Gehalt an Peroxyd durch Eintragen in angesäuertes Jodkalium und Titrieren des freigemachten Jods, in einigen Fällen auch durch Erhitzen mit Salzsäure und Einleiten des entstehenden Chlors in Kaliumjodid zu bestimmen suchte. Eine vollständige Auflösung des Reaktionsproduktes war indessen auf diese Weise nicht zu erreichen, andererseits war auch der Auflösungsvorgang selbst wegen der Jodfarbe schwer zu verfolgen.

Der Wassergehalt des Ausgangsmaterials wurde hierbei durch einen Parallelversuch mit einer anderen Substanzprobe bestimmt und in Rechnung gebracht.

Befriedigende Resultate konnten indessen so nicht erreicht werden, doch ergab sich immerhin ein Anhaltspunkt über die geeignetste Temperatur, nämlich 300—350°. Dies war insofern von Wichtigkeit, als von Moissan die Temperatur von 440° als die günstigste bezeichnet wurde, welche aber nach meinen Beobachtungen viel zu hoch gegriffen ist.

Bei einer weiteren Versuchsreihe verbesserte ich die Darstellung zunächst so, dass ich die in einem langhalsigen Kölbchen befindliche Substanz mit Hilfe eines Heissluftmotors unter beständigem Einleiten von Sauerstoff einige Stunden bei Temperaturen von 300—350° rasch rotieren liess. Zugleich wurde vor allem auf eine möglichst konstante Temperatur gesehen. Dieses Verfahren hat sich als das beste für die Herstellung des Peroxyds bewährt.

Gleichzeitig kam ich auf den Gedanken, dass sich die Analyse besser durch Erhitzen und Auffangen des entstehenden Sauerstoffs bewerkstelligen liesse.

Um dies möglichst bequem ausführen zu können, verwendete ich ein Kugelrohr, welches ich in das für diesen Zweck ausgeschnittene Luftbad legte. In die Kugel des trockenen Rohres brachte ich die abgewogene Substanz hinein, leitete Sauerstoff ungefähr $1^1/_2$—2 Stunden darüber, indem ich dieselben Temperaturen wie bei den Versuchen im Kölbchen gebrauchte, und liess hierauf erkalten. Dann verdrängte ich den Sauerstoff durch Kohlensäure, den ich aus Magnesit entwickelte, zersetzte darauf die Substanz durch Glühen und fing den entwickelten Sauerstoff im Eudiometer über Kalilauge auf. Hierbei stellte sich allerdings heraus, dass die Zersetzung zum Schlusse zu träge verlief. Bei der Abgabe der Hauptmenge, die bei schwacher Rotglut geschah, konnte ich das schon erwähnte Durchglühen der dunklen Substanz sehr schön bemerken. Am Ende der Reaktion war der Rückstand dunkelgrün. Eine Prüfung dieses Rückstandes auf etwa noch vorhandenes Peroxyd ergab mit Jodkalium und Stärke noch etwas Bläuung.

In anderen Fällen begann ich mit dem Sauerstoffdurchleiten bei 150°, doch konnte erst bei etwa 240° eine mit Dunkelfärbung verbundene Sauerstoffaufnahme nachgewiesen werden.

Bei einer Temperatur von 320—340° erzielte ich die der Theorie am nächsten kommenden Resultate.

Bestimmung des Chromoxydgehaltes für die folgenden drei Versuche:

1. 0,1233 g Chromhydroxyd hinterliessen beim Glühen 0,0795 g Cr_2O_3 oder 64,48 %.
2. 0,2328 g Chromhydroxyd hinterliessen beim Glühen 0,1510 g Cr_2O_3 oder 64,86 %,

also im Mittel 64,67 % Cr_2O_3

1. Versuch bei 320° und einer Dauer von 3—4 Stunden.

Die Farbe der erhaltenen Substanz war grauschwarz. 0,3479 g Chromhydroxyd (entsprechend 0,2250 g Cr_2O_3) gaben nach der Oxydation 18,8 ccm über 50%ige Kalilauge aufgefangenen Sauerstoff bei 22,5° und 741,4 mm.

Berechnet man, wieviel ccm Sauerstoff die Substanz bei vollständigem Übergang ihres Cr_2O_3-Gehaltes in CrO_2 bei Ablesetemperatur, Druck und Wassertension hätte liefern müssen, so ergibt sich:

für Sauerstoff berechnet	gefunden
18,4 ccm	**18,8** ccm.

2. Versuch bei 340° und einer Dauer von 3 Stunden.

Die Farbe war fast tiefschwarz. 0,2466 g Chromhydroxyd (entsprechend 0,1595 g Cr_2O_3) gaben nach der Oxydation 12,3 ccm über 50%ige Kalilauge aufgefangenen Sauerstoff bei 23° und 745 mm.

berechnet für Sauerstoff	gefunden
13,0 ccm	12,3 ccm

3. Versuch bei 340° und einer Dauer von 3½ Stunden.

Die Farbe des Peroxyds war schwarz. 0,4104 g Chromhydroxyd (entsprechend 0,2654 g Cr_2O_3) entwickelten nach der Oxydation 21,2 ccm über 50%ige Kalilauge aufgefangenen Sauerstoff bei 23° und 745 mm.

berechnet für Sauerstoff	gefunden
21,2 ccm.	21,5 ccm

Mit der Temperatur ging ich bei dieser Versuchsreihe bis 515°, ich konnte bemerken, dass die Sauerstoffsabgabe nur sehr gering war, wenn die Versuchstemperatur 380° war, und ganz unterblieb, wenn dieselbe 400° war. Es war dadurch erwiesen, dass die Temperatur von 440°, bei der wie Moissan angab, sich ein Oxyd von der Formel CrO_2 bilden sollte, viel zu hoch gegriffen war. Nur mit Jodkalium liessen sich noch Spuren eines Superoxyds nachweisen. Zu den Versuchen bei höherer Temperatur benützte ich einen Platinofen von Heraeus; die Temperaturen wurden mit Hilfe des Pyrometers eingestellt.

Dieselbe Methode setzte ich noch weiter fort, nur dass ich statt des Kugelrohres, das sich bei starkem Glühen manchmal aufblähte, ein gewöhnliches Verbrennungsrohr nahm. Auf diese Weise konnte ich Oxydation und Analyse miteinander verbinden. Das Peroxyd wurde wie früher im Luftbad und zuweilen auch im

Metallbad hergestellt. Von der so präparierten Substanz wurde ein Teil in einem Platinschiffchen abgewogen und der Sauerstoff durch starkes Glühen des Schiffchens im Verbrennungsrohr herausgetrieben. Da das Peroxyd ziemlich hygroskopisch war, wurde die erhaltene Substanz bis zur Gewichtskonstanz im Exsiccator aufbewahrt. Die Substanz wurde aber auch unter den letzten Bedingungen nicht völlständig zersetzt; im Gegenteil standen die dabei gefundenen Werte hinter den vorigen an Güte zurück.

Durch eine in der Ausführung ziemlich einfache Methode gelang es mir schliesslich, die Aufgabe auch unter Berücksichtigung des präparativen Teils zu lösen.

Dabei griff ich auf meine früheren Versuche wieder zurück, indem ich das Hydroxyd in einem Kölbchen durch den Motor 2—5 Stunden lang drehen liess. Den Sauerstoff ersetzte ich dabei durch Luft. Die so gewonnene Substanz stellte ich ungefähr 2 bis 3 Stunden lang in den Exsiccator, bis ich durch öfteres Wägen konstantes Gewicht konstatieren konnte.

Darauf analysierte ich das Peroxyd, indem ich einerseits seinen Wassergehalt durch Übertreiben in ein Chlorcalciumrohr bestimmte, andererseits Sauerstoff + Wasser durch Glühdifferenz erhielt.

Da die Substanz sehr hygroskopisch ist, erweise es sich als rätlich, beide Analysen möglichst gleichzeitig zu machen.

1. Versuch bei einer Temperatur von 330° und einer Dauer von 4½ Stunden.

a) 0,2559 g Superoxyd ergaben einen Wassergehalt von 0,0162 g entsprechend 6,33%.

b) 0,2938 g (Cr_2O_3 = 0,2508 g) Superoxyd ergaben eine Glühdifferenz von 0,0430 g (H_2O + O).

Berechnet man nach a) den Wassergehalt von b) zu 0,0186 g und zieht denselben von 0,0430 g ab, so erhält man nach b) für Sauerstoff = **0,0244** g.

Die Berechnung der Resultate kann auf verschiedene Weise geschehen. Da es hier in erster Linie darauf ankommt, das Atomverhältnis zwischen Chrom und dem abgegebenen, also aufgenommenen Sauerstoff zu bestimmen, so braucht man sich nur folgendes zu vergegenwärtigen. Hat das Peroxyd, vom Wassergehalt abgesehen, die Formel CrO_2, so müssen der Glührückstand und der abgegebene Sauerstoff im Verhältnis 1 : 1 stehen.

Man erkennt unmittelbar, dass die zusammengehörigen Werte diesem Verhältnis nahe kommen.

gefunden: **0,9749**.

2. Versuch bei einer Temperatur von 340—345° und einer Dauer von 5 Stunden.

a) 0,2016 g Superoxyd ergaben einen Wassergehalt von 0,0148 g = 7,34%.

b) 0,2504 g (Cr_8O_3 = 0,2098) Superoxyd ergaben eine Glühdifferenz von 0,0406 g (H_2O + O).

Der Wassergehalt wird aus a) wieder für Substanz b) berechnet (= 0,0184); man erhält so für Sauerstoff 0,0222 g.

Gefunden für das Verhältnis von Sauerstoff zu Chromoxyd der Wert **1,058**.

3. Versuch bei einer Temperatur von 320° und einer Dauer von 5 Stunden.

a) 0,4319 g Superoxyd ergaben einen Wassergehalt von 0,0230 g (entsprechend 5,32%).

b) 0,2642 g (Cr_2O_3 = 0,2256) Superoxyd ergaben eine Glühdifferenz von 0,0386 g (H_2O + O).

Der Wassergehalt wird für Substanz „b" berechnet mit 0,0141 und von der Glühdifferenz abgezogen. Man erhält so für Sauerstoff = 0,0245 g.

Auf dieselbe Weise, wie bei Versuch 1 und 2, bekommen wir für das Verhältnis Sauerstoff zu Chromoxyd den Wert **1,090**.

Im Mittel wurde demnach bei diesen drei Versuchen für das Atomverhältnis O zu Cr_2O_3 statt **1,0** gefunden **1,039**.

Hieraus ergibt sich, dass sich Chrom zu Sauerstoffatom wie 1 : 1 verhält, wenn man vom Wassergehalt absieht. Derselbe beträgt im Durchschnitt 6,3%. Ein völlig wasserfreies Peroxyd entsteht also niemals.

Versuche, auf andere Arten das Peroxyd herzustellen, ergaben zwar auch ein schwärzliches Pulver, das dieselben Reaktionen ergab, doch blieb es bei diesen Experimenten bei qualitativen Untersuchungen, da sich bei der Reindarstellung zu grosse Schwierigkeiten entgegenstellten.

So versetzte ich das Chromhydroxyd mit Wasserstoffsuperoxyd und erhielt ein schwärzliches Pulver; dasselbe erreichte ich durch Eintragen der Substanz in eine gesättigte Lösung von Chrom-

säure. Ein reines Produkt zu erhalten, gelang mir in beiden Fällen nicht.

Aus theoretischen Gründen (vergl. theoret. Teil) studierte ich noch die Einwirkung von Stickoxyd auf Chromhydroxyd, wobei es wesentlich darauf ankam, ob auch die Bildung von Peroxyd eintritt.

Tatsächlich gewann ich ein tiefschwarzes Pulver, das sich wie das durch Oxydation mit Sauerstoff gewonnene verhielt. Beim Glühen verglimmte die Masse und der entweichende Sauerstoff liess sich leicht mit einem glühenden Span nachweisen. Ich versuchte darauf die Substanz quantitativ zu untersuchen, indem ich dieselbe von überschüssigem NO befreite und auf dieselbe Weise wie früher analysierte. Doch erhielt ich eine viel zu grosse Gewichtsdifferenz, woraus ich schloss, dass die Substanz jedenfalls mit Stickoxyden, die eben in dem gebildeten Körper vorhanden waren und ohne Zersetzung nicht getrennt werden konnte, verunreinigt war.

Eigenschaften des Peroxyds.

Die von mir hergestellte Substanz ist ein leichtes, ziemlich hygroskopisches Pulver von schwarzer Farbe. Es ist nicht besonders reaktionsfähig. Beim Erhitzen für sich gibt es erst bei schwacher Rotglut seinen Sauerstoff ab, während ein Erglimmen die ganze Substanz durchzieht, und verwandelt sich bei starkem Glühen in grünes Chromoxyd. Mit Salzsäure entwickelt es nur langsam Chlor, mit konzentrierter Salpetersäure auf dem Wasserbad behandelt, löst es sich mit dunkler Farbe, dabei bildet sich Chromsäure; auch bei längerem Stehen in der Kälte tritt Auflösung und Bildung von Chromsäure ein. Diese erfolgt viel rascher als mit Chromhydroxyd. Beim Überleiten von SO_2 bildet sich etwas Schwefelsäure.

II. Über die Konstitution der Chromsäure.

Für diese Untersuchungen bediente ich mich der von Manchot und Wilhelms[1]) beim Eisen angegebenen Versuchsanordnung.

Bringt man nämlich zu einer Lösung von Jodwasserstoff und Chromsäure, welche so verdünnt ist, dass Jod nur ganz allmählich frei wird, ein wenig Ferrosulfat, so wird augenblicklich eine grosse Menge Jod frei, und wenn man diese Mengen bestimmt, so findet man, dass sie zwei Äquivalente beträgt. Das Eisenoxydul setzt also, indem es ein Äquivalent Sauerstoff verbraucht, noch zwei Äquivalente in Reaktion.

Eine qualitativ analoge Beobachtung haben Manchot und Wilhelms auch beim Chromoxydul[2]) gemacht. Bei dem Eisen ist die Stufe des Metalloxyduls um 1 Äquivalent von der des Oxyds verschieden. Es hat deshalb besonderes Interesse für die Aufklärung des Oxydationsverlaufes, solche Fälle aufzufinden und quantitativ zu untersuchen, bei welchen die Differenz zwischen dem Metalloxydul und dem normalen Oxyd mehr Äquivalente beträgt.

In der Tat verhalten sich reduzierte Vanadinsäure (Übergang von V_2O_3 in V_2O_5), Molybdänsäure (Übergang von Mo_2O_3 in MoO_3)[3]), Wolframsäure (Übergang von WO_2 in WO_3)[4]) und Uransäure (Übergang von UO_2 in UO_3)[5]) analog, das heisst, sie machen in dem oben erwähnten System Jod frei.

---

[1]) Ann. d. Chem. **325**.
[2]) Ann. **325**, 127.
[3]) Ber. XV. 1927 und Ann. d. Chem. **222**. 153.
[4]) Ann. d. Chem. **222**, 158; Ber. XVI. 508.
[5]) Ann. d. Chem. **213**, 285.

Zur quantitativen Untersuchung fand ich indessen das Vanadinoxydul nicht geeignet, weil seine Reaktion mit Chromsäure zu sehr von der Verdünnung abhängt. Bei der hier erforderlichen Verdünnung erfolgt sie zu langsam, und das System wird infolge von eintretenden Nebenreaktionen unübersichtlich.

Experimentelle Schwierigkeiten ähnlicher Art fanden sich bei den Versuchen mit Wolfram.

Dagegen liessen sich die Untersuchungen beim Uranoxydul, welches durch Chromsäure glatt oxydiert wird, gut durchführen.

Weniger glatt, doch anscheinend noch gut durchführbar verliefen die Molybdänversuche.

I. Versuche mit Uranolösung.

1. Herstellung der Lösung: 25g kristallisiertes Uranylnitrat wurden nach Zimmermanns Angabe durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure in Sulfat verwandelt, bis keine Salpetersäuredämpfe mehr bemerkbar waren, und der Rückstand in heissem Wasser gelöst und bis zum Liter verdünnt. Die Lösung enthält ca. $^1/_{20}$ Uran, ist also $^1/_{10}$ normal in bezug auf $\frac{O}{2}$. Diese Lösung wurde dann in Portionen von 200—400 ccm mit Zink und Schwefelsäure reduziert.

Die gelbe Flüssigkeit, welche in einem Kölbchen — mit Bunsenventil versehen — in der Wärme reduziert wurde, veränderte nach ungefähr 20—30 Minuten ihre Farbe in Grün; nach einer weiteren halben Stunde konnte der Prozess als beendet gelten. Der Gehalt der Lösung wurde bei den einzelnen Versuchsreihen des öfteren mit eingestellter Kaliumbichromatlösung oder Permanganatlösung von bekanntem Inhalt auf jodometrischem Wege bestimmt. Die Hälfte der so gefundenen Werte entspricht dann dem Wert $\frac{O}{2}$.

Den Gehalt der Uranolösung an freier Säure habe ich bei jeder Darstellung durch Titration mit Natronlauge bestimmt. (Näheres siehe bei den einzelnen Versuchsreihen.)

Die Schwefelsäure, die ich bei den einzelnen Versuchen zufügte, war eine 10%ige.

Da ich bei der Reduktion von Uranisulfat jedesmal eine bestimmte Menge 10%ige Schwefelsäure hinzugab und ausserdem

der Sulfatrückstand selbst noch freie Säure aufwies, hatte ich natürlich bei den einzelnen Versuchen dementsprechend weniger Säure hinzuzugeben.

Für diese Versuche wäre zwar eine geringe Beimengung von nicht reduzierter oder bereits wieder oxydierter Uranilösung wohl ziemlich belanglos gewesen. Indessen war es doch wünschenswert, eine Lösung von möglichst einheitlicher Stufe des darin vorhandenen Urans zu haben. Die vollständige Reduktion lässt sich schon qualitativ durch eine Probe mit Ferrocyankalium nachweisen. Weiter konnte man sich wohl auf die als zuverlässig bekannten Angaben von Zimmermann verlassen, nach welcher Oxydation und Reduktion dem Übergang von UO_2 in UO_3 und umgekehrt entspricht. Einen Überschlag, den ich durch Vergleich der bei der Einstellung der reduzierten Lösung gewonnenen Werte mit der allerdings nur auf der Handwage abgewogenen Menge Uranylnitrat anstellen konnte, bestätigte mir, dass Zimmermanns Angabe richtig ist.

Im Liter der Uranilösung löste ich zuerst 25 g. Uranylnitrat; durch das Zufügen von Schwefelsäure entfallen aber nur $16^2/_3$ g auf den Liter. Da die Uranistufe der Formel UrO_3 entspricht, so wäre die Lösung $^1/_{10}$ n, wenn 24 g ($= 3 \times 8$) im Liter gelöst wären.

Da nur $16^2/_3$ g gelöst sind, ist die Lösung $\frac{1}{14{,}4}$ n.

Nach der Einstellung der Lösung mit Thiosulfat entsprechen

22 ccm der Uranolösung 15,0 ccm Dichromat $\left(\frac{n}{10}\right)$,

also 1 ccm 0,68 $\frac{n}{10}$ (Versuchsreihe II)

oder, da die Lösung $\frac{n}{14{,}4}$ ist,

$$1 \text{ ccm} = \frac{0{,}68}{10} \cdot 14{,}4 = 0{,}9792 \text{ (rund} = 1)$$

also entsteht aus $UrO_3 \rightarrow UrO_2$.

Nachdem das Gewicht des in der Lösung befindlichen Uransalzes nur annähernd bestimmt ist, ist natürlich auch vorstehende Bestimmung der Oxydationsstufe nur eine annähernde Kontrolle für die Richtigkeit der völligen Reduktion.

Die Ausführung der Versuche entspricht dem von Manchot und Wilhelms angegebenen Verfahren, d. h. ich

stellte eine Mischung von Kaliumbichromat, Jodkalium und Schwefelsäure von grosser Verdünnung her (Concentration für jeden Versuch vergleiche die Tabellen) und liess zu der von einem Rührer heftig durchgearbeiteten Flüssigkeit das Uransalz tropfenweise im Verlaufe von ca. 1—2 Minuten zufliessen. Darauf gab ich Stärke zu und titrierte mit Thiosulfat aus. Der ganze Versuch nahm 5—6 Minuten in Anspruch.

Zur I. Versuchsreihe:

1. Gehalt an freier Säure in der reduzierten Lösung: 1 ccm Uranolösung = 0,6054 10%ige Schwefelsäure.
2. 22 ccm Uranolösung verbrauchen bei jodometrischer Rücktitration 12,7 ccm Permanganat vom Faktor 1,10.

1. Versuchsreihe mit Uran.

Zeitdauer des Versuchs	Wasser	10%ige Schwefelsäure	1/10 n Bichromat	2/10 n Jodkalium	Uranolösung	entspr. ccm Tiosulfat (2 Äquiv. = 12.7)
3—4 Min. 1.	2300 + Eis Temp. 0,5°	45 ccm	30 ccm	24 ccm	22,1 ccm	7,3 ccm (Endpunkt schwierig)
2.	2500 Temp. 14°	48 „	30 „	45 „	22 „	6,8 ccm
3.	2500 Temp. 14°	48 „	30 „	75 „	22 „	6,45 „
4.	2500 Temp. 13°	48 „	30 „	100 „	22 „	7,4 „
5.	2500 Temp. 14°	48 „	40 „	45 „	22 „	6,0 „
6.	2500 Temp. 14°	45 „	30 „ (in ca. 2½ Min.)	45 „	22 „ (auf einmal)	5,8 „

Zur II. Versuchsreihe:

1. Gehalt an freier Säure in der reduzierten Lösung: 1 cm Uranolösung = 0,496 10% H_2SO_4.
2. 22 ccm Uranolösung verbrauchen bei jodometrischer Rücktitration 15 ccm 1/10 n Dichromat.

II. Versuchsreihe mit Uran.

Zeitdauer des Versuchs	Wasser	10 %ige Schwefelsäure	$^1/_{10}$ n Bichromat	$^2/_{10}$ n Jodkalium	Uranolösung	entspr. ccm Tiosulfat (2 Äquiv. = 15)
3—4 Min. 1.	2500 ccm Temp. 15°	45 ccm	30 ccm	24 ccm	22 ccm	6,1 ccm
2.	2500 ccm Temp. 14°	50 „	30 „	45 „	22 „	6,6 „
3.	2500 ccm Temp. 14°	50 „	30 „	75 „	22 „	7,1 „
4.	2500 ccm Temp. 13°	52 „	30 „	100 „	22 „	6,8 „
5.	2500 ccm Temp. 14°	45 „	40 „	45 „	22 „	5 „
6.	2500 ccm Temp. 14°	45 „	30 „ (ca. $2^1/_2$ Min l.)	45 „	22 „ (auf einmal)	5,9 „

Zur III. Versuchsreihe mit Uran:

1. Gehalt an freier Säure: 1 ccm Uranolösung = 0,496 10 % H_2SO_4.
2. Einstellung der reduzierten Lösung: 44 ccm Uranolösung verbrauchen bei jodometrischer Rücktitration 30,8 ccm $\frac{n}{10}$ Kaliumbichromat.

III. Versuchsreihe mit Uran.

Zeitdauer des Versuchs	Wasser	10 %ige Schwefelsäure	$^1/_{10}$ n Bichromat	$^2/_{10}$ n Jodkalium	Uranolösung	entspr. ccm Tiosulfat (2 Äquiv. = 30,8)
3 Min. 1.	3000 ccm	75 ccm	50 ccm	75 ccm	44 ccm	15,4 ccm
2.	3000 „	80 „	60 „	100 „	44 „	15,4 „
3.	3000 „	80 „	60 „	130 „	44 „	15,3 „
4.	3000 „	70 „	50 „ (ca. $2^1/_2$ Min.)	75 „	44 „ (auf einmal)	15,0 „

In dieser III. Versuchsreihe ist die doppelte Menge Uranosalz angewandt worden; es wurden damit entschieden die genauesten Resultate erzielt.

Zur Kontrolle machte ich Versuche, ob in dem System III, 1, I, 1 und II, 1 durch Uranilösung Jod frei gemacht wird. Doch konnte auch bei 10 Min. langem Stehen weder Bläuung von freigemachtem Jod, noch bei Anwendung geringer Menge Uranilösung ein Farbenumschlag zum Oxydul, d. h. von gelb nach grün, beobachtet werden.

Die direkte Reaktion ist bei der Verdünnung so klein, dass sie ganz vernachlässigt werden kann. Man sieht, dass die freigewordene Jodmenge, auch wo wenig Jodkalium angewandt wurde, nahezu **1** Äquivalent beträgt und dass dieser Betrag bei einer Steigerung des Kaliumjodis auf das Siebenfache sich nicht weiter verändert.

Das Uran setzt also, indem es selbst zwei Äquivalente verbraucht, ein weiteres Äquivalent der Chromsäure in Reaktion. Wie das Eisen setzt es also im ganzen drei Äquivalente um.

II. Oxydation von reduziertem Molybdän.

1. Herstellung der Lösung: 6 g Ammoniumheptamolybdat wurden in 250 ccm (H_2O + 10% H_2SO_4) gelöst. Diese Lösung wurde unter Beifügen von weiteren 150 ccm 10%iger H_2SO_4 und Zink reduziert. Die Reduktion dauerte 2—3 Stunden lang; als äusseres Erkennungszeichen des Endes des Prozesses diente die Schwarzgrünfärbung der Lösung. Die so erhaltene reduzierte Flüssigkeit wurde mit Schwefelsäure und Wasser auf 1 Liter verdünnt. Der Gehalt an reduziertem Molybdän wurde auf gleiche Weise wie bei der Uranolösung bei den einzelnen Versuchsreihen mit Bichromat $\left(\frac{n}{10}\right)$ bei jodometrischer Rücktitration bestimmt.

Nach von der Pfordten[1]) geht bei der Reduktion des Molybdänsalzes die Oxydations-stufe MoO_3 in Mo_2O_3 über, wobei die Lösung zuerst gelb, dann dunkelrot, braun, rotbraun und bei grösseren Mengen endlich schwarzgrün wird. Als ich in analoger Weise, wie dies beim Uran angegeben ist, einen Über-

1) Ann. d. Chem. 222, 153.

schlag machte, fand ich, dass Oxydation und Reduktion dem Wechsel zwischen Mo_2O_3 und $2\,MoO_3$ entspricht.

Im Liter der Molybdänlösung waren 6 g Ammoniummolybdat gelöst. Die Lösung ist also $\frac{1}{40}$ n.

Nach der Einstellung der Lösung mit Thinsulfat entsprechen 20 ccm der reduzierten Lösung 15 ccm Dichromat $\left(\frac{n}{10}\right)$ (I. Versuchsreihe)

1 ccm 0,75 $\frac{n}{10}$ oder, da die Lösung $\frac{1}{40}$ n ist, 1 ccm 3,0, also wird aus $2\,MoO_3 \rightarrow Mo_2O_3$.

Die zufolge der Titration verbrauchte Anzahl von Bichromat entspricht somit sechs Äquivalenten Sauerstoff.

Zur I. Versuchsreihe:

1. Gehalt an freier Säure in der reduzierten Lösung:

$$1 \text{ ccm red. Molybdänlösung} = 0{,}5839 \frac{4\,n}{H_2SO_4}.$$

Die Lösung ist also ungefähr doppelt so stark an Säure wie die Uranlösung; es müssen also hier entsprechend weniger ccm Schwefelsäure zugefügt werden.

2. Einstellung der reduzierten Molybdänlösung: 20 ccm der reduzierten Molybdänlösung verbrauchen bei jodometrischer Rücktitration 15 ccm $\frac{n}{10}$ Dichromat.

Die Erkennung des Farbenumschlages war bei den Versuchen mit Molybdän bedeutend schwieriger und konnte nicht so genau, wie bei den Uranversuchen bestimmt werden. So wurde bei Versuch **1** dieser Reihe nach 2 Minuten 0,7 Thiosulfat, bei **2** nach 2 Minuten 0,8 ccm; bei **3** 0,8 ccm; bei **4** 0,4 ccm; bei **5** nach 4 Minuten 1 ccm; bei **6** nach 4 Minuten 0,9 ccm; bei **7** nach 2 Minuten 0,3 ccm Thiosulfat nachtitriert.

Zur II. Versuchsreihe mit reduziertem Molybdän:

1. Gehalt an freier Säure: 1 ccm entspricht 0,583 g $\frac{4}{H_2SO_4}$.
2. 20 ccm der reduzierten Lösung verbrauchen bei jodometrischer Rücktitration 13,8 ccm Dichromat $\left(\frac{n}{10}\right)$.

I. Versuchsreihe mit Molybdän.

Zeitdauer des Versuchs	Wasser	10 %ige Schwefelsäure	$^{1}/_{10}$ n Bichromat	$^{2}/_{10}$ n Jodkalium	reduziert. Molybdän	entspr. ccm Tiosulfat (6 Äquiv. = 15,0)
3—4 Min. 1.	2500 ccm Temp. 12°	40 ccm	30 ccm	25 ccm	20 ccm	6,7
2.	2500 Temp. 14°	40 „	30 „	24 „	20 „	6,2
3.	2500 Temp. 14°	40 „	30 „	35 „	20 „	6,5
4.	2500 Temp. 13°	44 „	30 „	30 „	20 „	6,2
5.	2500 Temp. 13°	45 „	30 „	45 „	20 „	6,7
6.	2500 Temp. 14°	45 „	30 „	60 „	20 „	6,9
7.	2500 Temp. 14°	45 „	30 „	75 „	20 „	7,4

II. Versuchsreihe mit Molybdän.

Zeitdauer des Versuchs	Wasser	10 %ige Schwefelsäure	$^{1}/_{10}$ n Bichromat	$^{2}/_{10}$ n Jodkalium	reduzierte Molybdänlösung	entspr. ccm Tiosulfat (6 Äquiv. = 13,8)
3—4 Min. 1.	2500 ccm	40 ccm	30 ccm	25 ccm	20 ccm	5,8
2.	2500 „	40 „	30 „	35 „	20 „	6,5
3.	2500 „	43 „	30 „	45 „	20 „	6,4
4.	2500 „	45 „	30 „	60 „	20 „	6,6
5.	2500 „	50 „	30 „	75 „	20 „	8,1
6.	2500 „	40 „	40 „	30 „	20 „	7,0
7.	2500 „	40 „	30 „ (ca. $2^{1}/_{2}$ Min.)	30 „	20 „ (auf einmal)	6,4

III. Versuchsreihe mit Molybdän.

Zeitdauer des Versuchs	Wasser	10 %ige Schwefelsäure	$^{1}/_{10}$ n Bichromat	$^{2}/_{10}$ n Jodkalium	reduzierte Molybdänlösung	entspr. ccm Tiosulfat (6 Äquiv. = 34,4)
3—4 Min. 1.	3000 ccm	60 ccm	50 ccm	24 ccm	40 ccm	17,3
2.	3000 „	65 „	50 „	45 „	40 „	17,8
3.	3000 „	65 „	50 „	75 „	40 „	16,7
4.	3000 „	70 „	50 „	100 „	40 „	18,3
5.	3000 „	70 „	50 „	130 „	40 „	17,3

Auch bei dieser Versuchsreihe war der Endpunkt schwierig festzustelllen, und es wurde bei **1.** nach 2 Min. 1 ccm, bei **2.** 0,8 ccm, bei **3.** 0,7 ccm, bei **4.** 1 ccm, bei **5.** 1,1 ccm, bei **6.** 0,9 ccm und bei **7.** 0,7 ccm nachtitriert.

Ausserdem wurde sowohl bei der I. als II. Reihe Versuche mit nicht reduziertem Molybdän unternommen und zwar nach demselben Schema; erst nach 9 Min. wurden 0,3 ccm Tiosulfat titriert. Ein System ohne Hinzufügen von Molybdän zeigte auch nach 10 Minuten keine Veränderung.

Zur III. Versuchsreihe:

1. Gehalt an freier Säure: 1 ccm der Lösung entsprechen 0,583 g $\frac{4n}{H_2SO_4}$

   40 ccm der reduzierten Molybdänlösung verbrauchen bei jodometrischer Rücktitration 34,4 ccm Dichromat $\left(\frac{n}{10}\right)$.

2. Einstellung der reduzierten Molybdänlösung.

Bei diesen letzten fünf Versuchen hatte ich bei **1.** nach 2 Minuten 0,5 ccm, bei **2.** nach 2 Minuten 0,6 ccm, bei **3.** nach 2 Minuten 0,9 ccm, bei **4.** nach 2 Minuten 0,9 ccm und bei **5.** nach 2 Minuten 1,1 ccm Tiosulfat nachzutitrieren.

Aus den drei Versuchstabellen mit Molybdän ergibt sich also, dass hier halb soviel Sauerstoff zur Oxydation von Jodwasserstoff verbraucht wird, als das reduzierte Molybdänsalz für seinen gleichzeitig erfolgenden Übergang in MoO_3 benötigt, so dass, da der Übergang von Mo_2O_3 in $2\,MoO_3$ 6 Äquivalenten Sauerstoff entspricht, auf sechs Äquivalente Sauerstoff drei Äquivalente Jod frei werden, oder auf zwei Äquivalente Sauerstoff ein Äquivalent Jod frei wird.

III. Über Bildung von Ozon aus CrO_3.

Eine von Weltzien herrührende Beobachtung, nach der beim Erhitzen von Kaliumbichromat mit konzentrierter H_2SO_4 Ozon auftritt, veranlasste mich, diese Erscheinung näher zu untersuchen, zumal da sie von Marignac bestritten wurde.

Ich untersuchte, ob durch Zusammenbringen von gepulvertem Kaliumbichromat, das ich vorher auf Abwesenheit von Chlor prüfte, sich mit konzentrierter H_2SO_4 unter Erwärmen eine Bildung von Ozon nachweisen liesse.

Mit angesäuertem Jodkalium erhielt ich eine starke Bläuung, während das entstehende Gas auf neutrales Jodkalium nur schwach einwirkte. Allerdings zeigte sich nach einiger Zeit eine stärkere Bläuung, doch ergab eine Prüfung mit Lackmus eine sauere Reaktion, die jedenfalls von der mitübergerissenen Schwefelsäure herstammte, da ja bekanntlich Ozon mit saurer Jodkaliumlösung glatter reagiert.

Ferner suchte ich das entstehende Ozon nachzuweisen, indem ich das Gas längere Zeit auf ein blankes Silberblech oder eine Silbermünze einwirken liess. In drei Fällen liess sich eine Schwärzung des Silbers konstatieren.

Ein weiterer Beweis ist der bei der Reaktion auftretende deutliche Ozongeruch, welcher, wie bekannt, das empfindlichste Erkennungszeichen für Ozon ist.

IV. Herstellung von Chromstickstoff.

Da ich, wie im theoretischen Teil bemerkt, bei meinen Versuchen bezweckte, nähere Aufklärungen über die Verbindungen von Chrom und Uran mit mehrwertigen Elementen zu bringen, so habe ich noch eine andere Verbindung von Chrom und Stickstoff untersucht, welche Ufer[1]) beschrieben hat. Danach erhält man Chromstickstoff, wenn man auf Ammoniak Chromchlorid einwirken lässt. Diese Herstellung legte ich auch meinen Versuchen zugrunde.

Ich leitete also über trockenes Chromchlorid, das ich auf ein Schiffchen in der Mitte eines Verbrennungsrohres möglichst ausbreitete, ebenfalls trockenes Ammoniak, und wiederholte diesen Prozess mindestens viermal, indem ich jedesmal bis zur starken Rotglut erhitzte. Danach liess ich im Ammoniakstrom erkalten. Die erhaltene Substanz wurde darauf mit Wasser ausgekocht, um das entstandene Chlorammonium zu lösen, bei 120° getrocknet und auf Chlor geprüft. Der so erhaltene Chromstickstoff hat ein schwarzbraunes bis schwarzes Aussehen und ist ziemlich hygroskopisch.

Das Pulver habe ich aualysiert, da Ufer neue Chrombestimmungen angegeben hat, also die Stickstoffbestimmung, wie es scheint, nicht ausführen konnte. Diese Stickstoffbestimmung lässt sich jedoch leicht ausführen, wenn man die Substanz mit Natriumhypochlorit erwärmt. Die Substanz wird hierdurch vollständig zerlegt, indem sich chromsaures Alkali bildet und Stickstoff entweicht. Hiemit ist die Möglichkeit einer direkten Stickstoffbestimmung gegeben.

---

[1]) Ann. d. Chem. **112**, 181.

I. Analyse.

A. **N** = Bestimmung.

Den Stickstoff bestimmte ich, indem ich die abgewogene Substanz in einer Lösung von Natriumhypochlorit durch Erwärmen zur Auflösung brachte, nachdem die Luft aus einem Erlenmeyer, in dem sich die Lösung befand, durch Kohlensäure verdrängt war. Die letzten Reste von Stickstoff wurden durch einen starken CO_2-Strom in das mit Kalilauge gefüllte Eudiometer übergetrieben.

B. **Cr** = Bestimmung.

Die Chrombestimmung wurde in einem Platintiegel ausgeführt, indem die Substanz unter Zuleiten von Sauerstoff bis zur Konstanz geglüht wurde.

Für die von Ufer aufgestellte Formel berechnete sich:

für Chrom	= 78,78 %,	gefunden wurde Cr	= 78,03 %
für Stickstoff	= 21,21 %,	N	= 21,23 %
	99,99 %		99,26 %

0,1259 g Substanz ergaben ein Stickstoffvolumen von 23,3 ccm bei 18,5° und 757 mm,

0,2017 g Substanz ergaben 0,2299 g Cr_2O_3 nach dem Glühen

Bei einer zweiten Analyse wurde gefunden:

Cr	= 78,84 %
N	= 21,76 %
	100,60 %

0,1119 g Substanz ergaben ein Stickstoffvolumen von 21,1 ccm bei 19,5° und 762 mm,

0,1072 g Substanz ergaben 0,1233 g Cr_2O_3 nach dem Glühen

Die Versuche bestätigen also die von Ufer angenommene Formel Cn N.

V.

Darstellung von Uran-Silicium-Verbindungen.

Das gut getrocknete, käufliche Kaliumsiliciumfluorid wurde mit $^1/_{40}$ Mol. Uranacetat (resp. Urannitrat) vermengt und dazu in groben Stücken metallisches Aluminium gebracht. Dieses Gemisch brachte ich im Perrot- oder Rössler-Ofen in einem Tiegel zum Schmelzen und hielt die Masse unter öfterem Umschütteln ca. $^3/_4$ Stunden lang in Fluss.

In allen Fällen fand ich nach dem Erkalten und beim Zerschlagen des Tiegels einen wohlgeformten Regulus auf dem Boden desselben vor, während meist nur geringe Mengen von Uransalz in die Tiegelwand eingedrungen waren.

Nach den vorliegenden Erfahrungen[1]) war zu erwarten, dass das relative Mengenverhältnis im Ansatz der Schmelzen einen wesentlichen Einfluss auf die Zusammensetzung des entstehenden Silicids haben werde. Ich variierte deshalb den Schmelzansatz derart, dass Reguli von verschiedener Zusammensetzung, insbesondere von verschiedenem Si-Gehalt entstehen mussten.

Die Ansätze waren dabei folgende:

I.	12 g	Uranylnitrat	($^1/_{40}$ U)	80 g	K_2SiF_6	50 g	Al.
II. A	10,5 g	Uranacetat	($^1/_{40}$ U)	40 g	„	68 g	„
II. B	10,5 g	„	„	40 g	„	48 g	„
III.	10,5 g	„	„	20 g	„	94 g	„
IV.	10,5 g	„	„	160 g	„	48 g	„
VI.	10,5 g	„	„	440 g	„	94 g	„
VIII.	10,5 g	„	„	440 g	„	45 g	„

Da aber die Konzentration des Regulus zwar von den Mengenverhältnissen des Ansatzes direkt abhängt, aber doch durch Zu-

[1]) Vgl. Manchot u. Kieser, Liebigs Annalen **337**, 353.

fälligkeiten bei dem Schmelzvorgange sehr beeinflusst wird, so habe ich die Konzentration des Regulus jedesmal bestimmt.

Zu diesem Zwecke wurde der Regulus, nachdem er äusserlich sorgfältig gereinigt war, mit verdünnter Salzsäure behandelt, um freies Aluminium zu beseitigen. Der getrocknete und gewogene Rückstand wurde darauf mit verdünnter Natronlauge auf dem Wasserbad digeriert, bis sich das freie Silicium gelöst hatte. Bei der Behandlung mit Salzsäure und Natronlauge konnte man bei der Mehrzahl der Schmelzen (so bei Nr. I, IV, VIII, II B und II A) eine manchmal schwächere, manchmal stärkere Grünfärbung der Filtrate konstatieren.

Es blieb dann ein kristallisiertes Silizid zurück, welches durch wiederholtes Abschlemmen und Waschen mit Säure und Wasser gereinigt wurde, wobei man die Abwesenheit von Verunreinigungen, insbesonders völlige Beseitigung des freien Siliciums, durch Beobachten mit dem Mikroskop sorgfältig kontrollierte.

Die so erhaltenen Kristalle wurden getrocknet und zur Analyse gebracht (Ausführung siehe unten!) In mehreren Fällen, so bei Analyse Nr. II A, II B, IV und VI wurde die Substanz vor der Analyse noch mit Methylenjodid behandelt.

Die qualitative Analyse ergab in allen Fällen Uran, Aluminium und Silicium in gebundenem Zustand.

Die quantitative Analyse bereitete einige Schwierigkeiten.

Da die Substanz von Salzsäure, Salpetersäure und Königswasser nur äusserst langsam angegriffen wird, bediente ich mich beim Aufschliessen der Flusssäure, welche die Substanz beim Erwärmen unter Wasserstoffentwicklung rasch auflöst.

Ich behandelte eine abgewogene Menge meiner Substanz zweimal mit Flusssäure in einer geräumigen Platinschale unter Hinzufügen von etwas koncentrierter Salpetersäure und dann mit koncentrierter Schwefelsäure, um die Flusssäure zu verjagen. Die Wägung des bis zur Gewichtskonstanz geglühten Rückstands ($m\ U_3O_8 + n\ Al_2O_3$) gibt ein erstes analytisches Datum.

Schmelze III: 0,1975 g Substanz ergeben einen Rückstand von 0,2273 g.

Schmelze III: 0,2448 g Substanz ergeben einen Rückstand von 0,2810 g.

Schmelze II A: 0,2305 g Substanz ergeben einen Rückstand von 0,2619 g.

Schmelze IIB: 0,1788 g Substanz ergeben einen Rückstand von 0,2037 g.
Schmelze IIB: 0,2244 g Substanz ergeben einen Rückstand von 0,2550 g.
Schmelze I: 0,2639 g Substanz ergeben einen Rückstand von 0,2503 g.
Schmelze I: 0,2181 g Substanz ergeben einen Rückstand von 0,2067 g.
Schmelze IV: 0,1791 g Substanz ergeben einen Rückstand von 0,1676 g.
Schmelze VI: 0,2258 g Substanz ergeben einen Rückstand von 0,2131 g.
Schmelze VIII: 0,1651 g Substanz ergeben einen Rückstand von 0,1538 g.

Der Urangehalt wurde massanalytisch bestimmt, indem man nach dem Aufschliessen mit Flusssäure und völligem Verjagen derselben durch Schwefelsäure mit Wasser aufnahm und in einem Kölbchen mit Bunsenventil mittelst Zink und Schwefelsäure 1—2 Stunden lang reduzierte[1]).

Die reduzierte Flüssigkeit wurde kalt in eine Porzellanschale gebracht, mit viel Wasser verdünnt und mit Permanganat titriert. Die Bestimmung bietet wegen des hohen Äquivalentgewichts des Urans etwas grössere Schwierigkeit wie beim Eisen.

Schmelze III: 0,1954 g Substanz gaben nach der Reduktion 25 ccm Permanganat (Faktor 0,5141).
Schmelze IIA: 0,2184 g Substanz gaben nach der Reduktion (27,0 ccm Permanganat (Faktor 0,5155).
Schmelze IIB: 0,2477 g Substanz gaben nach der Reduktion 30,9 ccm Permanganat (Faktor 0,5155).
Schmelze IIB: 0,2073 g Substanz gaben nach der Reduktion 25,8 ccm Permanganat (Faktor 0,5155).
Schmelze I: 0,1994 g Substanz ergeben nach der Reduktion 11,3 ccm Permanganat (Faktor 1,0695).
Schmelze VI: 0,2370 g Substanz ergeben nach der Reduktion 13,4 ccm Permanganat (Faktor 1,0753).
Schmelze VI: 0,2285 g Substanz ergeben nach der Reduktion 27,0 ccm Permanganat (Faktor 0,5155).

---

[1]) Zimmermann, Liebigs Annalen **213**. 300.

Schmelze VIII: 0,2096 g Substanz ergeben nach der Reduktion 11,8 ccm Permanganat (Faktor 1,0753).

Alluminium und Silicium erhält man aus der Differenz.

Zusammenstellung des Regulus in Prozenten.

Schmelze Nr.	III.	II A.	II B.	I.	IV.	VI.	VIII.
freies Al	91,3	87,39	82,8	73,4	66,5	58,5	48,5
freies Si	2,2	5,8	6,9	13,0	23,0	35,3	46,9
totales Si	2,8	6,6	8,0	15,9	25,2	36,4	47,6
Substanz	6,4	6,8	10,2	13,2	10,1	5,0	3,0
gebundenes Si	0,6	0,8	1,1	2,9	2,2	1,1	0,7
gebundenes U	4,95	5,2	7,8	9,6	—	3,6	2,2
gebundenes Al	0,75	0,8	1,25	0,6	—	0,2	0,1

Zusammensetzung des Silizids in Prozenten.

Uran	78,44	76,0	76,51 (76,69)	72,92	—	72,5 (72,91)	72,19
Aluminium	11,89 (11,72)	11,97	12,31 (12,46)	4,67 (4,54)	—	4,68 (4,42)	4,23
Silicium	9,67 (9,84)	12,03	11,18 (10,85)	22,41 (22,44)	—	22,82 (22,67)	23,58
Rückstand	115,08 (114,79)	113,45	113,65 (114,15)	94,84	93,58	94,38	93,16
	$U_5Al_7Si_6$			$U_5Al_3Si_{13}$			

Diskussion der Resultate.

Wie aus vorstehender Tabelle ersichtlich, ist der Silicium- und Aluminiumgehalt des Körpers abhängig von der Concentration im Regulus und zwar steigt mit zunehmendem Totalsiliciumgehalt auch der Prozentgehalt an gebundenem Silicium, während zugleich mit der Abnahme des freien Aluminiums Aluminium aus der Verbindung herausgedrängt wird. Wie man sieht, gehören die Schmelzen III, II A und II B zusammen, ebenso die übrigen Schmelzen I, IV, VI und VIII.

Noch deutlicher zeigt dies die beigefügte Kurve. Man erkennt aus derselben, dass der Gehalt an gebundenem Silicium von etwa 3—8 % sich nur wenig ändert, dann aber sprungförmig auf das Doppelte steigt und den Wert von 16—47 % nahezu konstant beibehält. Analog verhält sich die Kurve beim Aluminium und Uran.

Man kann daraus schliessen, dass innerhalb des Intervalls von 16—47 % jedenfalls ein einheitlicher Körper vorliegt, während für den Regulus mit niedrigerer Siliciumconcentration ein zweiter Körper anzunehmen ist, dessen Einheitlichkeit jedoch nicht mit gleicher Sicherheit behauptet werden kann.

Darauf, dass auch in dem siliciumärmeren Regulus Spuren des siliciumreicheren Silizids vorhanden sind, weist die in II A beobachtete Unregelmässigkeit hin, nach welcher der Gehalt an gebundenem Silicium ein wenig grösser ist, Uran und Aluminium entsprechend kleiner sind als in dem Regulus II B, dessen Totalsiliciumgehalt höher ist als der von II A. Zufälligkeiten, z. B. die Geschwindigkeit der Abkühlung, mögen hier bei der Einstellung des Gleichgewichts wohl eine Rolle spielen [1]).

Versucht man nun aus den analytischen Daten die Formeln für die beiden Substanzen zu berechnen, so ergibt sich für, die siliciumärmere aber an Aluminium reichere Verbindung die Formel $U_5 Al_7 Si_6$, welche in der bekannten Neigung des Urans komplizierte Verbindungen einzugehen eine Stütze findet.

Für $U_5 Al_7 Si_6$

berechnet:	gefunden:
U = 76,8	U = 76,7 (Schmelze II B)
Al = 12,2	Al = 12,3
Si = 10,98	Si = 11,0
Rükstand 113,6	Rückstand 113,9

Für die Schmelzen mit grösserem Si- und kleinerem Al-Gehalt könnten

zwei Formeln: $U_5 Al_3 Si_{13}$ und
$U_2 Al Si_5$

in Betracht kommen, während die zweite, die einfachere Form voraus hat entspricht die erstere besser den analytischen Daten.

Ich gebe eben deshalb der ersten den Vorzug; denn wie schon bemerkt, ist eine kompliziertere Formel bei einer Uranverbindung nicht verwunderlich.

Den Übergang des einen Systems in das andere hat man sich so zu denken, dass bei gleichbleibender Anzahl der Uranatome die Anzahl der gebundenen Siliciumatome zunimmt, während

[1]) Der grösseren Übersicht halber wurde in der Kurve die Schmelze II A. nicht aufgenommen.

gleichzeitig ein Teil des Aluminiums durch Silicium verdrängt wird. In einem Intervall von 15,6—47,5 Prozent Totalsilicium (siehe Tabelle) haben wir dann die Formel $U_5 Al_3 Si_{13}$, während in IIA und IIB die Formel $U_5 Al_7 Si_6$ besteht. Bei Schmelze III kann man Gemische annehmen.

Versucht man diesen Übergang mit der zweiten Formel $U_2 Al Si_5$ gerecht zu werden, so verschwindet auch die scheinbare Einfachheit dieser Formel, weil man dann mit dem Übergang von

$U_{10} Al_5 Si_{25}$ in

$U_{10} Al_{14} Si_{12}$

zu rechnen hätte.

Für $U_5 Al_3 Si_{13}$

Berechnet:		Gefunden:	
U	72,5	U	72,9
Al	4,98	Al	4,5
Si	22,47	Si	22,8
Rückstand	94,9	Rückstand	94,6

Für $U_2 Al Si_5$

Berechnet:		Gefunden:	
U	73,8	U	72,9
Al	4,2	Al	4,5
Si	22,0	Si	22,8
Rückstand	94,9	Rückstand	94,6

Immerhin sind diese Verbindungen, wie man sieht, ziemlich komplizierter Natur. Ich habe daher verzichtet, Konstitutionsformeln aufzustellen und Versuche nach dieser Richtung zu unternehmen, da die Deutung der Resultate solcher Versuche, wie sie Manchot und Kieser durch Wasserstoffbestimmungen machten, jedenfalls hier voraussichtlich vielmehr Schwierigkeiten bereitet haben würden.

Eigenschaften.

Die siliciumreichere Substanz von der Formel $U_5 Al_3 Si_{13}$ ist von weissgrauer Farbe und besitzt starken Metallglanz. Unter dem Mikroskop erkennt man mit scharfen Kanten begrenzte kleine Kristalle von etwa würfelartigem bis prismatischem Umriss, welche häufig in charakteristischer Weise zu treppenartigen Gebilden verwachsen sind.

Die Kristalle sind sehr spröde und lassen sich leicht zerreiben. Sie ritzen Glas und Stahl deutlich, Apatit kaum, Flussspat deutlich.

Die Dichtebestimmungen ergaben folgende Resultate:

1.	Angewandte Substanz (Nr. VI)	1,9707
	Pyknometer + Wasser	35,1785
	Substanz + Pyknometer + Wasser	36,9068
	Berechnete Dichte:	**8,11**
2.	Angewandte Substanz (Nr. VII)	1,8170
	Pyknometer + Wasser	35,1736
	Substanz + Pyknometer + Wasser	36,7619
	Berechnete Dichte:	**7,94**

Das siliciumärmere Produkt ($U_5 Al_7 Si_6$) ist in Farbe und Aussehen dem siliciumreicheren Körper sehr ähnlich.

Die Härte ist etwas geringer, da ein Ritzen desselben Glasstückes, welches von dem andern Körper sehr deutlich geritzt wurde, kaum noch zu erkennen war; Flussspat wird deutlich geritzt.

Dichtebestimmungen:

Angewandte Substanz (Nr. IIB):	1.	2,6430	2.	2,5614
Pyknometer + Wasser:		35,1737		35,1655
Substanz + Pyknometer + Wasser:		37,4648		37,3807
Berechnete Dichte	1.	**7,5**	2.	**7,4.**

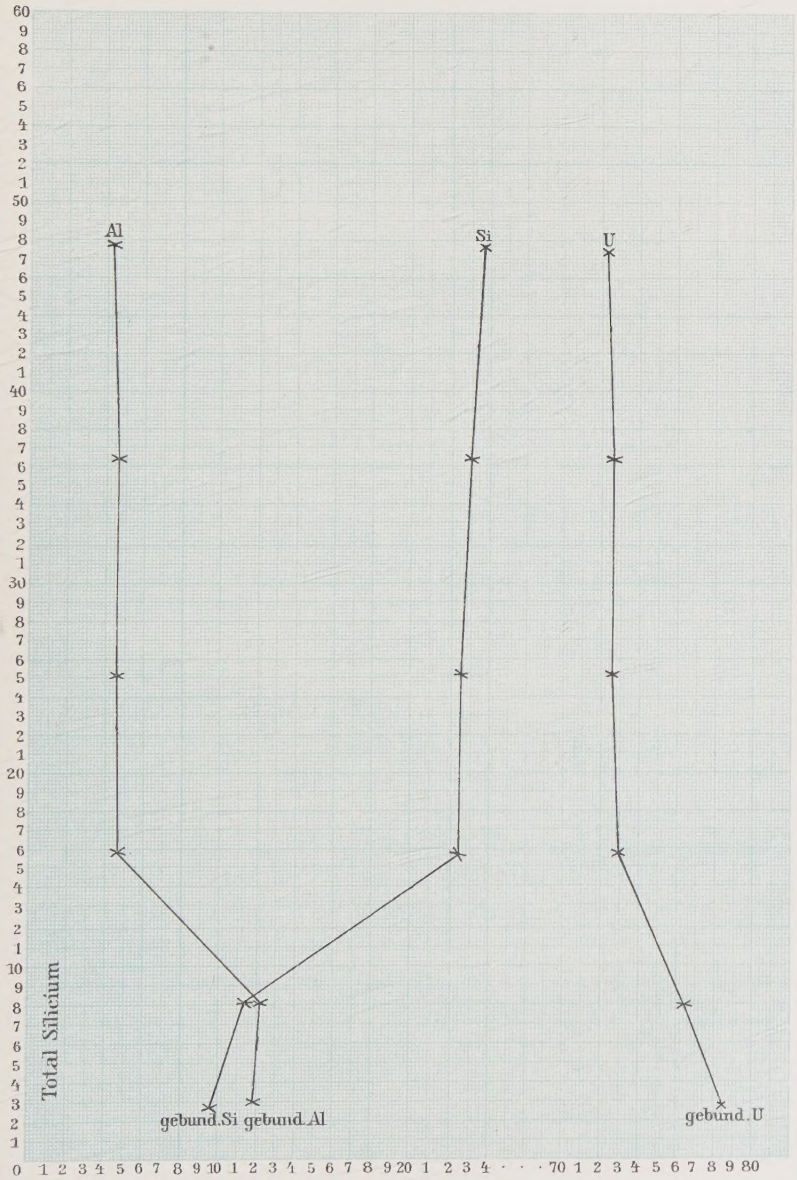
Chemisches Verhalten.

Beide Substanzen sind sehr widerstandsfähig gegenüber den Angriffen chemischer Reagenzien. Concentrierte Salzsäure greift beim Erwärmen nur langsam an, ebenso concentrierte Salpetersäure und Königswasser. Concentrierte Schwefelsäure wirkt ebenfalls ein, aber in viel geringerem Masse. Flusssäure löst bereits in der Kälte unter Wasserstoffentwicklung, beim Anwärmen und Zusatz von einigen Tropfen concentrierter Salpetersäure geht die Auflösung sehr schnell, oft stürmisch vor sich. Natronlauge löst nicht, greift aber beim andauernden Erhitzen die Kristalle etwas an.

Beim Erhitzen im Sauerstoffstrom verliert die Substanz ihren Glanz, wird allmählich schwarz und verglimmt schliesslich mit schwacher Feuererscheinung; wirft man einige Kristalle in ein mit Sauerstoff gefülltes und bis zur Rotglut erhitztes Glas, so erglüht die Substanz unter glänzender Feuererscheinung.

In schmelzendem Kali lösen sich die Körper leicht auf.

Mit Chlor reagiert die Substanz schon bei ziemlich niederer Temperatur; lange vor Rotglut tritt helles Erglühen unter starker Rauchentwicklung ein.


Al
Si
U
Total Silicium
gebund.Si
gebund.Al
gebund.U

Lebenslauf.

Ich, Richard Georg Kraus, bin geboren am 26. August 1882 zu München, katholischer Konfession, als Sohn des Bankprokuristen Andreas Kraus, gegenwärtig Bankoberbeamter und I. Vorstand der bayer. Notenbank Würzburg und seiner Ehegattin Hedwig geborene Cornet. Vom 6. bis zum 10. Lebensjahre besuchte ich die St. Annavolksschule zu München und trat dann in das Kgl. Wilhelmsgymnasium ein, wo ich bis Ostern 1895 blieb. Infolge der Versetzung meines Vaters nach Ludwigshafen a. Rh. siedelte ich in die dritte Klasse des damaligen Progymnasiums dortselbst über, wo ich am Ende der VI. Klasse das Einjährigenexamen bestand. Da zufällig die Anstalt gerade in dieser Zeit zum Vollgymnasium erweitert wurde, verblieb ich an diesem Institut bis Weihnachten 1899, von wo ich infolge einer 2. Versetzung meines Vaters in die VIII. Klasse des neuen Gymnasiums zu Würzburg übertrat, das ich im Jahre darauf, resp. im Juli 1901, absolvierte. Im Herbst desselben Jahres wurde ich an der K. bayer. Julius-Maximilians-Universität in Würzburg immatrikuliert, an der ich 5 Semester lang studierte, nachdem ich Chemie als mein Studienfach erwählt hatte. In dieser Zeit habe ich die Kollegien und Praktika folgender Professoren besucht:

Prof. Dr. Hantzsch, Kraus, Manchot, Tafel, Wien, Wislicenus.

Im Sommersemester 1904 war ich an der Kgl. Christian-Albrechts-Universität zu Kiel immatrikuliert und belegte dort das chemische Praktikum bei Prof. Dr. Claisen.

Vom Wintersemester 1904/05 bis inkl. Sommersemester 1906, meinem 10. Studiensemester, besuchte ich die Würzburger Uni-

versität wieder, an welcher ich anfangs Juli meine Studien beendete. Während dieser Zeit hörte ich noch folgende Professoren und Privatdozenten:

Prof. Dr. Kraus, Dr. Pauly, Prof. Dr. Tafel und Prof. Dr. Wien.

Allen meinen hochverehrten Universitätslehrern gestatte ich mir auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Im Wintersemester 1903/04 bestand ich den anorganischen Teil des chemischen Verbandsexamens, während ich den organischen Teil am Schlusse meiner präparativen Arbeiten erledigte. Von Weihnachten 1904 bis Ende Juni 1906 machte ich selbständige Arbeiten, die in vorstehender Dissertation niedergelegt sind.

Auf Grund dieser Arbeit unterzog ich mich am 26. Juli der mündlichen Doktor-Prüfung.